

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年2月2日 (02.02.2006)

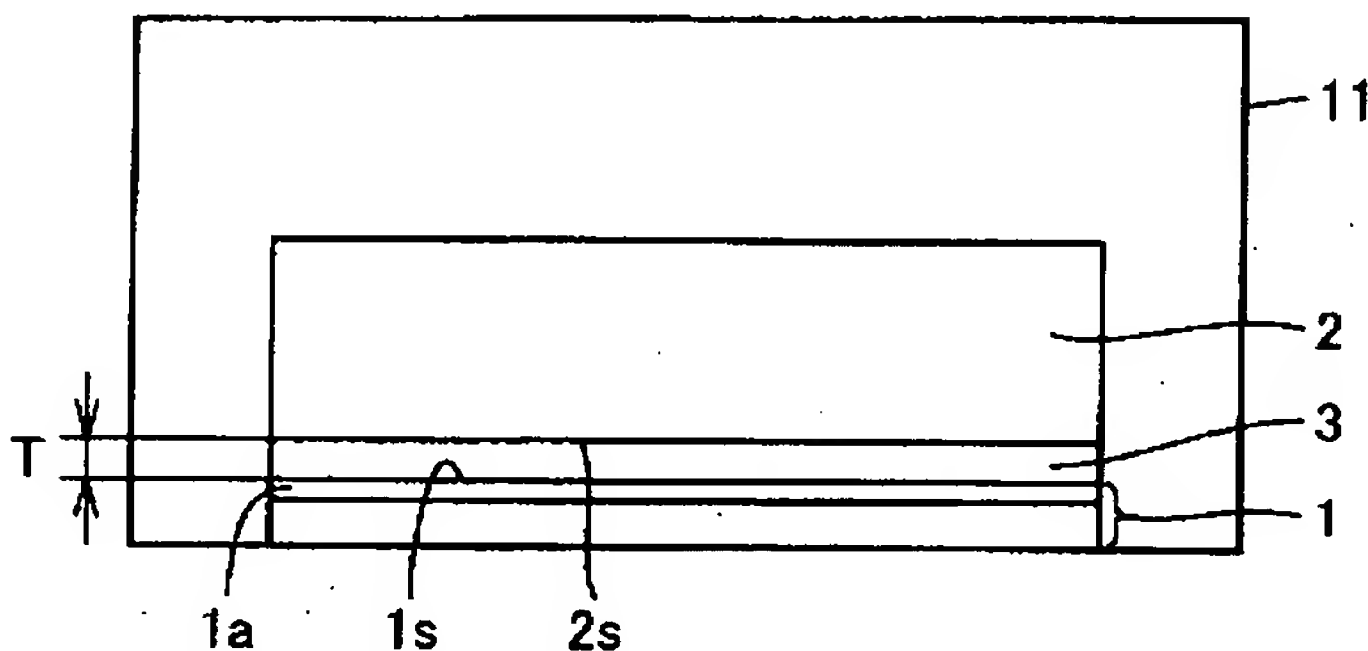
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/011361 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C30B 29/38, 19/02, 19/04 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/012886 (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) 国際出願日: 2005年7月13日 (13.07.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2004-218663 2004年7月27日 (27.07.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中畑 成二 (NAKAHATA, Seiji).
- (74) 代理人: 中野 稔, 外 (NAKANO, Minoru et al.); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: III GROUP NITRIDE SINGLE CRYSTAL AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: III族窒化物単結晶およびその製造方法、ならびに半導体デバイス



(57) Abstract: A method for preparing a III group nitride single crystal, which comprises forming a liquid layer (3) having a thickness of 200 μ m or less between a substrate (1) and a substrate (2) of a III group nitride raw material, and growing the III group nitride single crystal (4) on the surface (1s) of the liquid layer side of the substrate (1). In the above method, the surface layer (1a) of at least the liquid layer side of the substrate (1) may be formed with the III group nitride single crystal and the substrate (2) of a III group nitride raw material may be formed with a polycrystalline III group nitride; and the surface layer (1a) of at least the liquid layer side of the substrate (1) and the substrate (2) of a III group

nitride raw material may be formed with the III group nitride single crystal, and the surface (1s) of the liquid layer side of the substrate (1) may be a III group atom plane and the surface (2s) of the liquid layer side of the substrate (2) of a III group nitride raw material may be a nitrogen atom plane. The above method allows the preparation of a III group nitride single crystal with a high yield based on a raw material and also with a high growth rate for the crystal.

(57) 要約: 原料の収率が高く、かつ、結晶の成長速度が高いIII族窒化物単結晶の製造方法を提供する。基板1とIII族窒化物原料基板2との間に厚さ200 μ m以下の液体層3を形成し、基板1の液体層側の表面1s上にIII族窒化物単結晶4を成長させるIII族窒化物単結晶の製造方法。ここで、基板1の少なくとも液体層側の表面層1aをIII族窒化物単結晶で形成し、III族窒化物原料基板2をIII族窒化物多結晶で形成することができる。また、基板1の少なくとも液体層側の表面層1aおよびIII族窒化物原料基板2をIII族窒化物単結晶で形成し、基板1の液体層側の表面1sをIII族原子面とし、III族窒化物原料基板2の液体層側の表面2sを窒素原子面とすることができる。

WO 2006/011361 A1

明 細 書

III族窒化物単結晶およびその製造方法、ならびに半導体デバイス
技術分野

- [0001] 本発明は、発光素子、電子素子、半導体センサなどの半導体デバイスに用いられるIII族窒化物単結晶の製造方法に関する。詳しくは、本発明は、III族窒化物単結晶を収率よくかつ効率的に製造する方法に関する。

背景技術

- [0002] III族窒化物単結晶は、発光素子、電子素子、半導体センサなどの半導体デバイスの基板などを形成するための材料として非常に有用なものである。
- [0003] かかるIII族窒化物単結晶は、従来、HVPE(ハイドライド気相成長)法、MOCVD(有機金属気相成長)法などの気相法(たとえば、非特許文献1を参照)、または、高窒素圧合成法、フラックス法などの液相法(たとえば、特許文献1および非特許文献2を参照)によって成長させられていた。
- [0004] しかし、HVPE法、MOCVD法などの気相法においては、III族窒化物単結晶の原料(すなわち、III族元素および窒素)を気相で輸送するため、原料の収率が1%程度と非常に低くなる。
- [0005] また、高窒素圧合成法、フラックス法などの液相法においては、液相中への窒素の溶解量が非常に低いため、III族窒化物単結晶の成長速度が非常に低くなる。
- [0006] また、SiC単結晶の成長に関しては、種結晶となるSiC単結晶基板とSiC多結晶板とをSi融液層を介して重ね合わせることにより、高い結晶成長速度でSiC単結晶を成長させることが提案されている(たとえば、特許文献2を参照)。しかし、SiC単結晶の成長においては、固相である炭素原子の輸送が問題になっているのに対し、III族窒化物単結晶の成長においては、気相である窒素原子の輸送が問題となっている点で異なる。

特許文献1:特開2001-58900号公報

特許文献2:特開2002-47100号公報

非特許文献1:H. Morkoc, "Comprehensive characterization of Hydride VPE grown

GaN layers and template”, “Materials Science and Engineering”, R33, (2001), p135-207

非特許文献2: 山根久典、他2名, 「フラックス法によるGaN単結晶の育成」, 応用物理, 社団法人応用物理学会, 2002年, 第71巻, 第5号, p548-552

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、原料の収率が高く、かつ、結晶の成長速度が高いIII族窒化物単結晶の製造方法を提供することを目的とする。すなわち、III族窒化物単結晶を収率よくかつ高い結晶成長速度で製造するためには、III族元素原子および窒素原子をいかに効率よく輸送させるかが課題となる。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は、基板とIII族窒化物原料基板との間に厚さ200 μ m以下の液体層を形成し、基板の液体層側の表面上にIII族窒化物単結晶を成長させるIII族窒化物単結晶の製造方法である。
- [0009] 本発明にかかるIII族窒化物単結晶の製造方法において、基板の少なくとも液体層側の表面層をIII族窒化物単結晶で形成し、III族窒化物原料基板をIII族窒化物多結晶で形成することができる。
- [0010] また、本発明にかかるIII族窒化物単結晶の製造方法において、基板の少なくとも液体層側の表面層およびIII族窒化物原料基板をIII族窒化物単結晶で形成し、基板の液体層側の表面をIII族原子面とし、III族窒化物原料基板の液体層側の表面を窒素原子面とすることができる。さらに、液体層にIII族窒化物単結晶を形成する元素からなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を含めることができる。
- [0011] また、本発明は、上記のIII族窒化物単結晶の製造方法によって得られたIII族窒化物単結晶である。

- [0012] さらに、本発明は、上記のIII族窒化物単結晶を含む半導体デバイスである。

発明の効果

- [0013] 上記のように、本発明によれば、原料の収率が高く、かつ、結晶の成長速度が高い

III族窒化物単結晶の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1A]本発明にかかるIII族窒化物単結晶の製造方法を説明する模式図である。
- [図1B]本発明にかかるIII族窒化物単結晶の製造方法を説明する模式図である。
- [図2A]本発明にかかるIII族窒化物単結晶の製造方法における一つの具体例を説明する模式図である。
- [図2B]本発明にかかるIII族窒化物単結晶の製造方法における一つの具体例を説明する模式図である。
- [図2C]本発明にかかるIII族窒化物単結晶の製造方法における一つの具体例を説明する模式図である。
- [図3A]本発明にかかるIII族窒化物単結晶の製造方法における別の具体例を説明する模式図である。
- [図3B]本発明にかかるIII族窒化物単結晶の製造方法における別の具体例を説明する模式図である。
- [図3C]本発明にかかるIII族窒化物単結晶の製造方法における別の具体例を説明する模式図である。
- [図4]本発明にかかる半導体デバイスにおける一つの具体例を説明する模式図である。

符号の説明

- [0015] 1 基板、1a 表面層、1s、2s 表面、2 III族窒化物原料基板、3 液体層、4 III族窒化物単結晶、5 固体層、11 結晶成長容器、12 スペーサ、13 空隙部、14 真空ポンプ、20 III族窒化物層、21 III族窒化物単結晶基板、22 n型Ga_{0.2}N_{0.8}層、23 In_{0.2}Ga_{0.8}N層、24 Al_{0.2}Ga_{0.8}N層、25 p型Ga_{0.2}N_{0.8}層、31 n側電極、32 p側電極、40 半導体デバイス、45 発光。

発明を実施するための最良の形態

- [0016] 本発明にかかるIII族窒化物結晶の製造方法は、図1を参照して、図1Aに示すように、基板1とIII族窒化物原料基板2との間に厚さ200 μm以下の液体層3を形成し、図1Bに示すように、基板1の液体層側の表面1s上にIII族窒化物単結晶4を成長さ

せる。

- [0017] 基板1とIII族窒化物原料基板2との間に液体層3を形成することにより、III族窒化物原料基板2中のIII族元素および窒素元素が、III族窒化物原料基板2の液体層側の表面2sから液体層3に溶解出して、液体層3によって、基板1の液体層側の表面1sまで輸送されて、基板1上にIII族窒化物単結晶4を成長させる。
- [0018] ここで、III族元素および窒素は液体層中を輸送されるため原料の収率が高くなる。また、この液体層の厚さは200 μ m以下と非常に小さいため、窒素の輸送が律速段階とならず、III族窒化物原料基板2からの窒素の溶解出しにより成長速度が決まるため、III族窒化物単結晶の結晶成長速度を高めることができる。
- [0019] 本発明にかかるIII族窒化物単結晶の製造方法において、図1を参照して、基板1の少なくとも液体層側の表面層1aをIII族窒化物単結晶で形成し、III族窒化物原料基板2をIII族窒化物多結晶で形成することが好ましい。
- [0020] 基板1の少なくとも液体層側の表面層1aをIII族窒化物単結晶で形成し、基板1の液体層側の表面1s上に、同種類のIII族窒化物単結晶を成長させることにより、結晶性のよい大きなIII族窒化物単結晶が得られる。また、基板1の少なくとも液体層側の表面層1aをIII族窒化物単結晶で形成し、III族窒化物原料基板2をIII族窒化物多結晶で形成することにより、基板1の液体層側の表面1sはIII族窒化物単結晶表面となり、III族窒化物原料基板2の液体層側の表面2sはIII族窒化物多結晶表面となる。このとき、III族窒化物多結晶表面はIII族窒化物単結晶表面よりも表面エネルギーが高いため、III族窒化物原料基板2の液体層側の表面2sから基板1の液相側の表面1sへのIII族窒化物原料の輸送が促進される。
- [0021] また、本発明にかかるIII族窒化物単結晶の製造方法において、図1を参照して、基板1の少なくとも液体層側の表面層1sおよびIII族窒化物原料基板2をIII族窒化物単結晶で形成し、基板1の液体層側の表面1sをIII族原子面とし、III族窒化物原料基板2の液体層側の表面2sを窒素原子面とすることが好ましい。
- [0022] 基板1の液体層側の表面1sをIII族窒化物単結晶のIII族原子面と、III族窒化物原料基板2の液体層側の表面2sをIII族窒化物単結晶の窒素原子面とすることにより、窒素原子面はIII族原子面よりも表面エネルギーが高いことから、III族窒化物原料基

板2の液体層側の表面2sから基板1の液相側の表面1sへのIII族窒化物原料の輸送が促進される。

[0023] ここで、III族原子面とは、III族窒化物単結晶を形成するIII族元素原子が一平面上に配列している場合のその平面をいい、六方晶系のIII族窒化物単結晶においては(0001)面が、立方晶系のIII族窒化物単結晶においては(111)面が該当する。また、窒素原子面とは、III族窒化物単結晶を形成する窒素原子が一平面上に配列している場合のその平面をいい、六方晶系のIII族窒化物単結晶においては(000-1)面が、立方晶系のIII族窒化物単結晶においては(-1-1-1)面が該当する。

[0024] また、本発明にかかるIII族窒化物単結晶の製造方法において、図1を参照して、液体層3は、III族窒化物原料の輸送を促進するものであれば特に制限はないが、III族窒化物単結晶を形成する元素からなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を含むことが好ましい。III族窒化物単結晶を形成する元素のうち少なくとも1種類の元素を含むことにより、III族窒化物原料の輸送を促進することができる。

[0025] 具体的には、AlN単結晶を成長させる場合には、液体層がAl、アルミナ(Al_2O_3)、希土類元素酸化物とアルミナの複合化合物($\text{R}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、ここでRは希土類元素を示す)などを含んでいることが好ましい。また、GaN単結晶を成長させる場合には、液体層がGaなどを含んでいることが好ましい。さらに、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 単結晶($0 < x < 1$)を成長させる場合には、液体層がAlおよび／またはGaなどを含んでいることが好ましい。

[0026] ここで、図1を参照して、基板1とIII族窒化物原料基板2との間に厚さ $200\mu\text{m}$ 以下の液体層3を形成する方法には、特に制限はないが、液体層3を容易に形成する観点から、以下の2つの方法が好ましく用いられる。

[0027] 1つめの方法は、以下のとおりである。まず、図2Aを参照して、III族窒化物原料基板2の表面2s上に、融解して液体層3となる厚さ T_1 の固体層5を形成し、結晶成長容器11内に配置された基板1上に固体層5が形成されたIII族窒化物原料基板2を、固体層5が基板1の表面1sに接するように載せる。または、基板1の表面1s上に融解して液体層3となる厚さ T_1 の固体層5をその表面1s上に形成し、その固体層5上にIII族窒化物原料基板2を載せる。ここで、III族窒化物原料基板2または基板1上に厚さ

T_1 の固体層5を形成する方法には、特に制限はないが、固体層5の形成が容易な観点から、スパッタ法、蒸着法などが好ましく用いられる。

[0028] 次に、図2Bを参照して、結晶成長容器11を加熱することにより、上記固体層5が融解して、基板1とIII族窒化物原料基板2との間に厚さ T_1 の液体層3が形成される。さらに、図2Cを参照して、結晶成長容器11を所定温度(結晶成長温度)で所定時間(結晶成長時間)保持することにより、基板1の液体層側の表面1s上にIII族窒化物単結晶4を成長させることができる。

[0029] この方法は、液体層の厚さが $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下のときに好ましく用いられる方法である。液体層の厚さが $50\mu\text{m}$ を超えると、液体層3が、基板1とII族窒化物原料基板2との間から逃げ出して、液体層3の厚さを一定に維持することが困難となり、III族窒化物単結晶の成長速度を制御するのが困難となる。

[0030] 2つめの方法は、以下のとおりである。まず、図3Aを参照して、結晶成長容器11に配置された基板1上のたとえば外周上を4等分する4点に厚さ T_2 のスペーサ12を介在させて、スペーサ12上にIII族窒化物原料基板2を載せ、III族窒化物原料基板2上に融解して液体層3となる固体層5を載せる。したがって、このとき、基板1とIII族窒化物原料基板2との間には、両者の距離が T_2 の空隙部13が形成されている。なお、結晶成長容器11には、結晶成長容器11内を真空引きするための真空ポンプ14が配置されている。

[0031] 次に、図3Bを参照して、結晶成長容器11を加熱するとともに真空ポンプ14で真空引きすることにより、固体層5は融解して液体層3が形成され、液体層3は空隙部13の隅々にまで広がり、基板1とIII族窒化物原料基板2との間に厚さ T_2 の液体層3が形成される。さらに、図3Cを参照して、結晶成長容器11を所定温度(結晶成長温度)で所定時間(結晶成長時間)保持することにより、基板1の液体層側の表面1s上にIII族窒化物単結晶4を成長させることができる。

[0032] ここで、結晶成長容器11内の真空度は、液体層3が空隙部13の隅々にまで広がるのに十分なものであれば特に制限はなく、たとえば 1kPa (0.01atm)以下とすることができる。

[0033] この方法は、厚さが $50\mu\text{m}$ 以上の液体層も容易に形成できる点、スペーサの厚さ

により液体層の厚さを自由に設定できる点で優れている。

[0034] 本発明にかかるIII族窒化物単結晶は、上記III族窒化物単結晶の製造方法によって得られたものである。

[0035] また、本発明にかかる半導体デバイスは、上記III族窒化物単結晶を含む半導体デバイスである。上記III族窒化物単結晶は、たとえば、III族窒化物単結晶基板として半導体デバイスに含まれる。

[0036] たとえば、本発明にかかる一の半導体デバイスは、図4を参照して、III族窒化物単結晶基板21上に、n型Ga_{0.2}N層22、In_{0.2}Ga_{0.8}N層23、Al_{0.2}Ga_{0.8}N層24、p型Ga_{0.2}N層25が順次形成され、さらにIII族窒化物単結晶基板11の下面にn側電極31、p型Ga_{0.2}N層25の上面にはp側電極32が形成された半導体デバイス40であり、発光45を発する。

実施例

[0037] (実施例1)

まず、図2Aを参照して、直径15mmのサファイア基板上に厚さ5 μmのAlN単結晶層をMOCVD法で成長させた基板1と、III族窒化物原料基板2として直径15mm×厚さ1mmのAlN多結晶基板とを準備した。ここで、III族窒化物原料基板2の一つの表面には、固体層5としてスパッタ法により厚さ10 μmのAl金属層を形成した。

[0038] 次に、坩堝などの結晶成長容器11に配置された基板1上に、固体層5が形成されたIII族窒化物原料基板2を、固体層5と基板1のAlN単結晶層とが接するように載せた。

[0039] 次に、図2Bを参照して、結晶成長容器11を加熱することにより、固体層5であるAl金属層を融解させて、基板1とIII族窒化物原料基板2との間に液体層3である厚さ10 μmのAl融液層を形成した。

[0040] さらに、図2Cを参照して、結晶成長容器11を1800℃(結晶成長温度)まで加熱して3時間(結晶成長時間)保持することにより、基板1の液体層側の表面1s上にIII族窒化物単結晶4である厚さ90 μmのAlN単結晶を成長させた。結晶の成長速度は30 μm/hrであった。なお、本願における実施例の単結晶はXRD(X線回折)法により、単結晶であることを確認した。結果を表にまとめた。

[0041] (実施例2)

まず、図3Aを参照して、直径15mmのサファイア基板上に厚さ $5\mu\text{m}$ のAlN単結晶層をMOCVD法で成長させた基板1と、III族窒化物原料基板2として直径15mm×厚さ1mmのAlN多結晶基板とを準備した。

[0042] 次いで、結晶成長容器11に配置された基板1上のたとえば外周上を4等分する4点に厚さ35nmのスペーサ12を載せ、そのスペーサ12上にIII族窒化物原料基板2を載せ、そのIII族窒化物原料基板2上に融解して液体層3となる固体層5としてAl金属を載せた。このとき、基板1とIII族窒化物原料基板2との間には、両者の距離が35nmの空隙部13が形成されていた。

[0043] 次に、結晶成長容器11を 1000°C まで加熱するとともに真空ポンプ14で1kPa(0.01atm)まで真空引きすることにより、固体層5であるAl金属は融解してAl融液で液体層3が形成され、この液体層3は空隙部13の隅々にまで広がり、基板1とIII族窒化物原料基板2との間に厚さ35nmのAl融液層(液体層3)が形成される。

[0044] さらに、図3Cを参照して、結晶成長容器11を 1800°C まで加熱して、3時間保持することにより、基板1の液体層側の表面1s上にIII族窒化物単結晶4である厚さ $27\mu\text{m}$ のAlN単結晶を成長させた。結晶の成長速度は、 $9\mu\text{m/hr}$ であった。結果を表にまとめた。

[0045] (実施例3)

基板として直径15mm×厚さ $500\mu\text{m}$ のAlN単結晶基板を用い、基板とIII族窒化物原料基板との間の距離(液体層の厚さに等しい、以下同じ)を $150\mu\text{m}$ 、結晶成長温度を 2100°C 、結晶成長時間を4時間とした以外は、実施例2と同様にして、厚さ $16\mu\text{m}$ のAlN単結晶を成長させた。結晶の成長速度は $4\mu\text{m/hr}$ であった。結果を表にまとめた。

[0046] (実施例4)

固体層の材質として $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (質量比40:60)を用い、基板として直径15mm×厚さ $500\mu\text{m}$ のAlN単結晶基板を用い、基板とIII族窒化物原料基板との間の距離を $22\mu\text{m}$ 、結晶成長時間を2時間とした以外は、実施例1と同様にして、厚さ $36\mu\text{m}$ のAlN結晶を成長させた。結晶の成長速度は $18\mu\text{m/hr}$ であった。結果を表にま

とめた。

[0047] (実施例5)

固体層の材質として $Gd_2O_3-Al_2O_3$ (質量比15:85)を用い、基板として直径15mm×厚さ500 μm のAlN単結晶基板を用い、基板とIII族窒化物原料基板との間の距離を20 μm 、結晶成長時間を0.5時間とした以外は、実施例1と同様にして、厚さ10.5 μm のAlN結晶を成長させた。結晶の成長速度は21 $\mu m/hr$ であった。結果を表にまとめた。

[0048] (実施例6)

固体層の材質として $Sm_2O_3-Al_2O_3$ (質量比55:45)を用い、基板として直径15mm×厚さ500 μm のAlN単結晶基板を用い、基板とIII族窒化物原料基板との間の距離を20 μm 、結晶成長時間を0.5時間とした以外は、実施例1と同様にして、厚さ10.5 μm のAlN結晶を成長させた。結晶の成長速度は21 $\mu m/hr$ であった。結果を表にまとめた。

[0049] (実施例7)

固体層の材質として $Sm_2O_3-Al_2O_3$ (質量比55:45)を用い、基板として直径15mm×厚さ500 μm のAlN単結晶基板を用い、基板とIII族窒化物原料基板との間の距離を200 μm とした以外は、実施例2と同様にして、厚さ9 μm のAlN結晶を成長させた。結晶の成長速度は3 $\mu m/hr$ であった。結果を表にまとめた。

[0050] (実施例8)

まず、図2Aを参照して、基板1およびIII族窒化物原料基板2として直径15mm×厚さ350 μm の六方晶系のGaN単結晶基板を準備し、III族窒化物原料基板2の窒素原子面((000-1)面)上に、固体層5としてスパッタ法により厚さ10 μm のNa金属層を形成した。次いで、坩堝などの結晶成長容器11に配置された基板1のIII族元素面((0001)面)上に、固体層5が形成されたIII族窒化物原料基板2を、固体層5と基板1のIII族元素面((0001)面)とが接するように載せた。

[0051] 次に、図2Bを参照して、結晶成長容器11を加熱することにより、固体層5であるNa金属層を融解させて、基板1とIII族窒化物原料基板2との間に液体層3である厚さ10 μm のNa融液層を形成した。

[0052] さらに、図2Cを参照して、結晶成長容器11を800℃まで加熱して2時間保持することにより、基板1の液体層側の表面1s(III族原子面、(0001)面)上にIII族窒化物単結晶4である厚さ30 μm のGaN単結晶を成長させた。結晶の成長速度は15 $\mu\text{m/hr}$ であった。

[0053] (実施例9)

まず、図3Aを参照して、基板1およびIII族窒化物原料基板2として直径15mm×厚さ350 μm の六方晶系のGaN単結晶基板を準備した。次いで、結晶成長容器11に配置された基板1のIII族元素原子面(Ga面、(0001)面)上のたとえば外周上を4等分する4点に厚さ20nmのスペーサ12を載せ、そのスペーサ12上にIII族窒化物原料基板2を、III族窒化物原料基板2の窒素原子面(N面、(000-1)面)が基板1のIII族元素原子面(Ga面、(0001)面)に対向するように載せ、このIII族窒化物原料基板2上に融解して液体層3となる固体層5としてGa金属を載せた。このとき、基板1とIII族窒化物原料基板2との間には、両者の距離が20nmの空隙部13が形成されていた。

[0054] 次に、結晶成長容器11を300℃まで加熱するとともに真空ポンプ14で1kPa(0.01atm)まで真空引きすることにより、固体層5であるGa金属は融解してGa融液で液体層3が形成され、この液体層3は空隙部13の隅々にまで広がり、基板1とIII族窒化物原料基板2との間に厚さ20nmのGa融液層(液体層3)が形成された。

[0055] さらに、図3Cを参照して、結晶成長容器11を800℃まで加熱して、6時間保持することにより、基板1の液体層側の表面1s上にIII族窒化物単結晶4である厚さ48 μm のGaN単結晶を成長させた。結晶の成長速度は、8 $\mu\text{m/hr}$ であった。結果を表にまとめた。

[0056] (実施例10)

まず、図2Aを参照して、直径15mmのサファイア基板上に厚さ2 μm の $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 単結晶層をMOCVD法で成長させた基板1と、III族窒化物原料基板2として直径15mm×厚さ1mmの $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 仮焼体(GaN粉末とAlN粉末と(モル比で4:1)との混合物を仮焼したもの)を準備した。ここで、基板1の一つの表面には、固体層5としてスパッタ法により厚さ20 μm のNa-Al-Ga合金層(質量比で5:2:3)を形成した。次

いで、坩堝などの結晶成長容器11に配置された基板1の固体層5上に、III族窒化物原料基板2を載せた。

[0057] 次に、図2Bを参照して、結晶成長容器11を加熱することにより、固体層5であるNa-Al-Ga合金層を融解させて、基板1とIII族窒化物原料基板2との間に液体層3である厚さ20 μm のNa-Al-Ga融液層を形成した。

[0058] さらに、図2Cを参照して、結晶成長容器11を800°C(結晶成長温度)まで加熱して6時間(結晶成長時間)保持することにより、基板1の液体層側の表面1s上にIII族窒化物単結晶4である厚さ54 μm のAlN単結晶を成長させた。結晶の成長速度は90 $\mu\text{m/hr}$ であった。結果を表にまとめた。

[0059] (比較例1)

基板とIII族窒化物原料基板との間の距離を300 μm とした以外は、実施例1と同様にして、AlN結晶を成長させたが、厚さ0.6 μm のAlN結晶しか得られず、結晶の成長速度も0.2 $\mu\text{m/hr}$ と低いものであった。結果を表にまとめた。

[0060] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1
基板	AlN/S	AlN/S	AlN	AlN	AlN	AlN	AlN	GaN	GaN	Al _{0.2} Ga _{0.8} N/S	AlN
原料基板	p-AlN	p-AlN	p-AlN	p-AlN	p-AlN	p-AlN	p-AlN	GaN	GaN	GaN+AlN 仮焼体	p-AlN
液体層 (組成：質量 比)	Al (100)	Al (100)	Al (100)	Y ₂ O ₃ (40) Al ₂ O ₃ (60)	Gd ₂ O ₃ (15) Al ₂ O ₃ (85)	Sm ₂ O ₃ (55) Al ₂ O ₃ (45)	Sm ₂ O ₃ (55) Al ₂ O ₃ (45)	Na (100)	Ga (100)	Na (60) Al (20) Ga (30)	Al (100)
液体層形成	λパッチ	λパッチ	λパッチ	λパッチ	λパッチ	λパッチ	λパッチ	λパッチ	λパッチ	λパッチ	λパッチ
液体層厚さ (μm)	10	35	150	22	20	20	200	10	20	20	300
結晶成長温 度 (°C)	1800	1800	2100	1800	1800	1800	1800	800	800	800	1800
結晶成長時 間 (hr)	3	3	4	2	0.5	0.5	3	2	6	6	3
単結晶種	AlN	AlN	AlN	AlN	AlN	AlN	AlN	GaN	GaN	Al _{0.2} Ga _{0.8} N	AlN
単結晶厚さ (μm)	90	27	16	36	10.5	10.5	9	30	48	54	0.6
結晶成長速 度 (μm/hr)	30	9	4	18	21	21	3	15	8	9	0.2
単結晶成長条件											単結晶

[0061] 表より明らかなように、基板とIII族窒化物原料基板との間に厚さ200 μm以下の液

体層を形成し、基板の液体層側の表面上にIII族窒化物単結晶を成長させることにより、収率よくかつ高い結晶成長速度でIII族窒化物単結晶を得ることができた。

[0062] (実施例11)

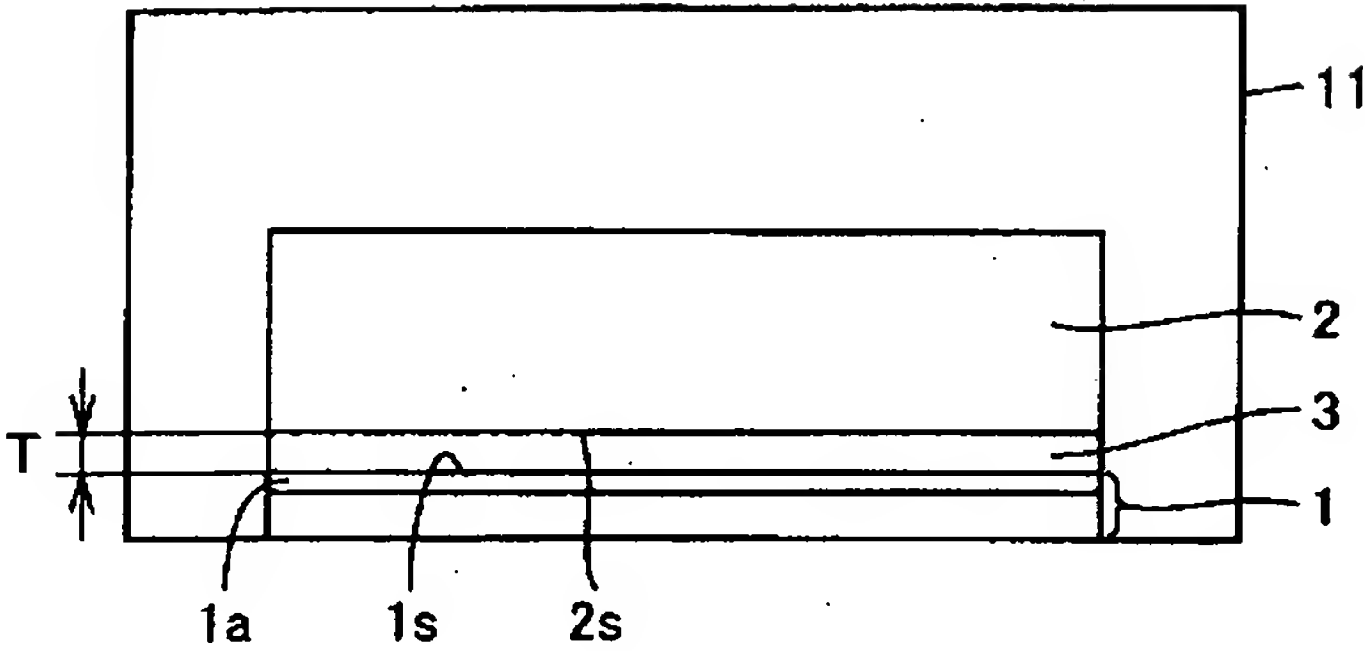
実施例8において得られた直径15mm×厚さ30 μ mのGaN単結晶の表面を鏡面研磨して得られたGaN単結晶基板(III族窒化物単結晶基板21)上に、MOCVD法により、厚さ5 μ mのn型GaN層22、厚さ3nmの $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層23、厚さ60nmの $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層24、厚さ150nmのp型GaN層25を順次成長させた。さらに、各チップに分離したときにGaN基板の下面の中央部になる位置に直径80 μ m×厚さ100nmのn側電極31を形成し、p型GaN層25の上面に厚さ100nmのp側電極32を形成した。次いで、上記III族窒化物層20を400 μ m×400 μ mの各チップに分離して、半導体デバイス40であるLEDを形成した。このLEDの発光スペクトルを分光器で測定したところ、ピーク波長が450nmの発光スペクトルを有していた。

[0063] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した説明でなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内のすべての変更が含まれることが意図される。

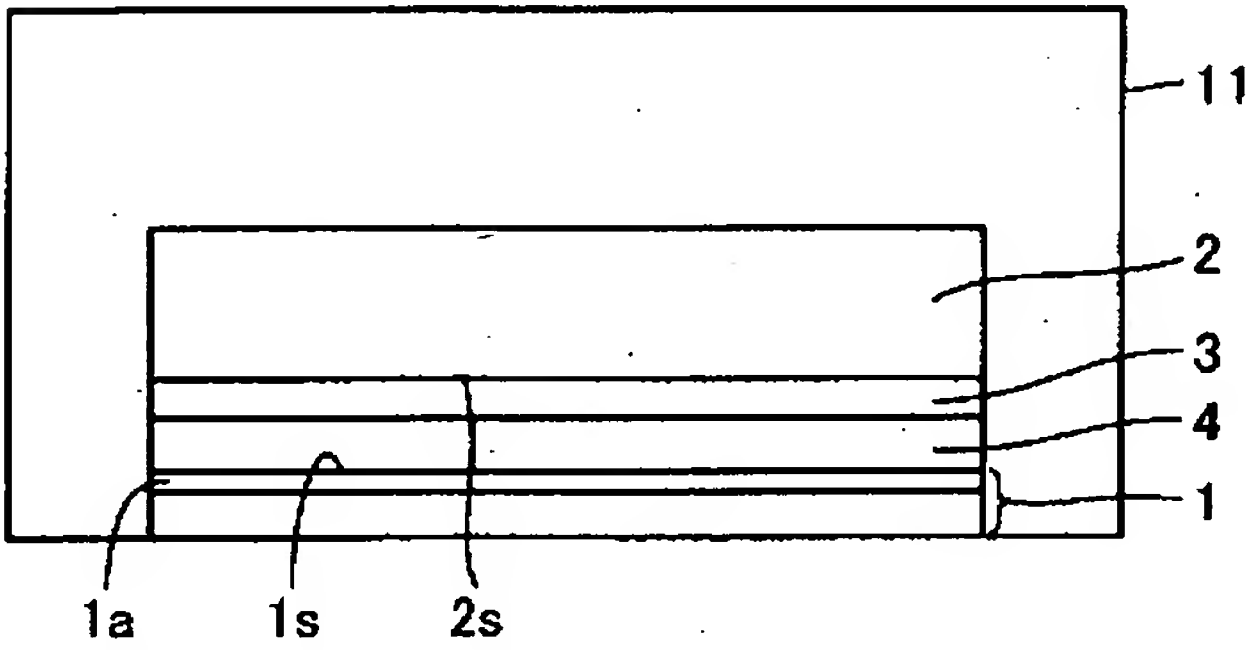
請求の範囲

- [1] 基板とIII族窒化物原料基板との間に厚さ200 μ m以下の液体層を形成し、前記基板の液体層側の表面上にIII族窒化物単結晶を成長させるIII族窒化物単結晶の製造方法。
- [2] 前記基板の少なくとも液体層側の表面層がIII族窒化物単結晶で形成され、前記III族窒化物原料基板がIII族窒化物多結晶で形成されている請求項1に記載のIII族窒化物単結晶の製造方法。
- [3] 前記基板の少なくとも液体層側の表面層および前記III族窒化物原料基板がIII族窒化物単結晶で形成され、前記基板の液体層側の表面がIII族原子面であり、前記II族窒化物原料基板の液体層側の表面が窒素原子面である請求項1に記載のIII族窒化物単結晶の製造方法。
- [4] 前記液体層が、前記III族窒化物単結晶を形成する元素からなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を含む請求項1から請求項3のいずれかに記載のIII族窒化物単結晶の製造方法。
- [5] 請求項1から請求項4のいずれかに記載のIII族窒化物単結晶の製造方法によって得られたIII族窒化物単結晶。
- [6] 請求項5に記載のIII族窒化物単結晶を含む半導体デバイス。

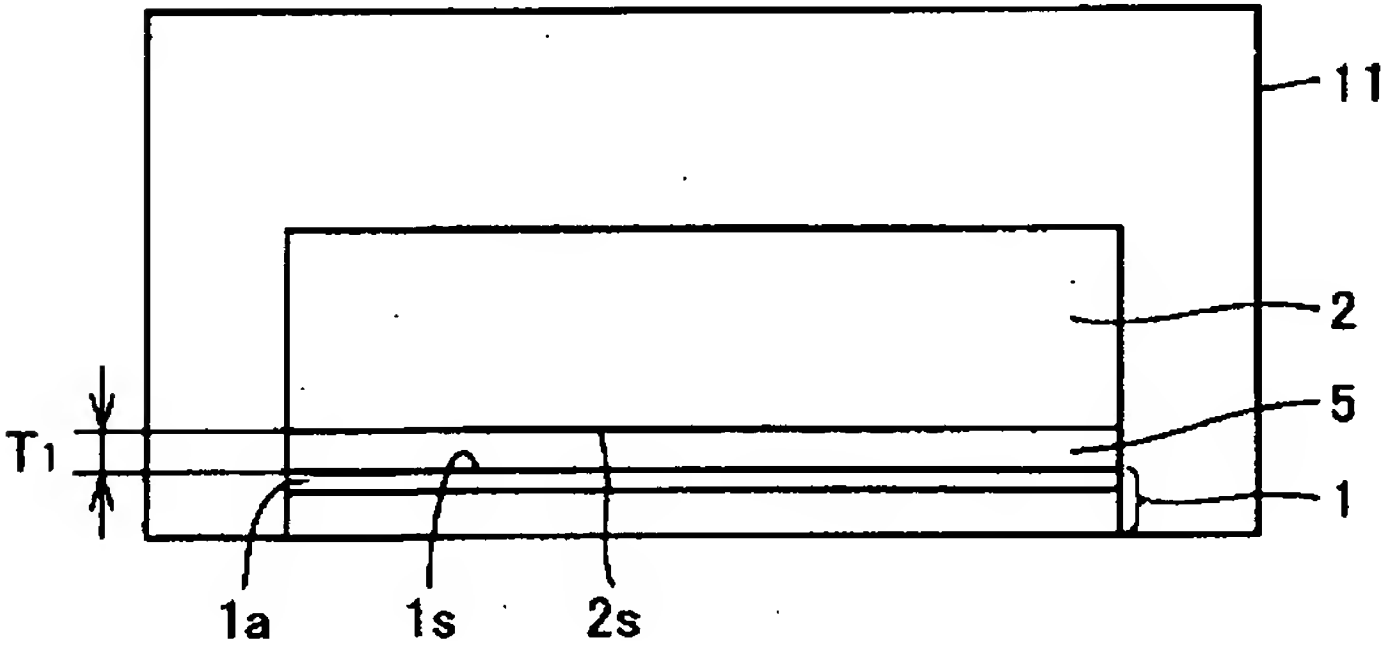
[図1A]



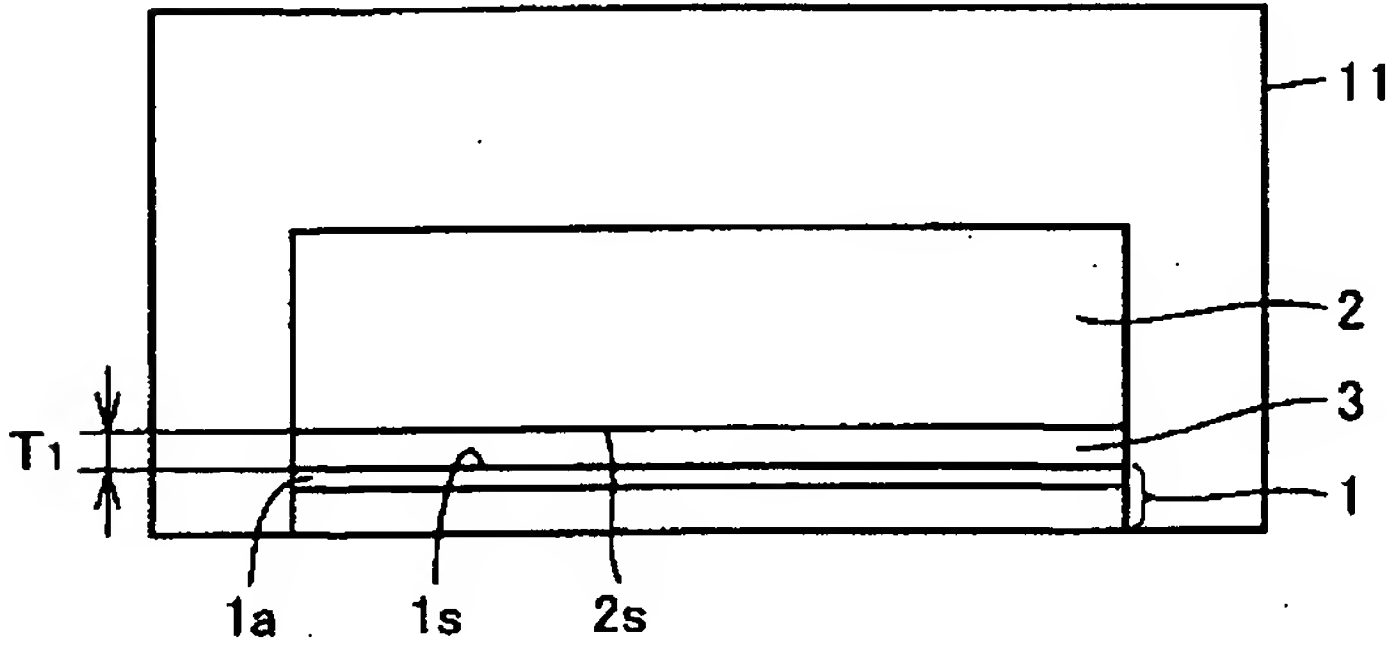
[図1B]



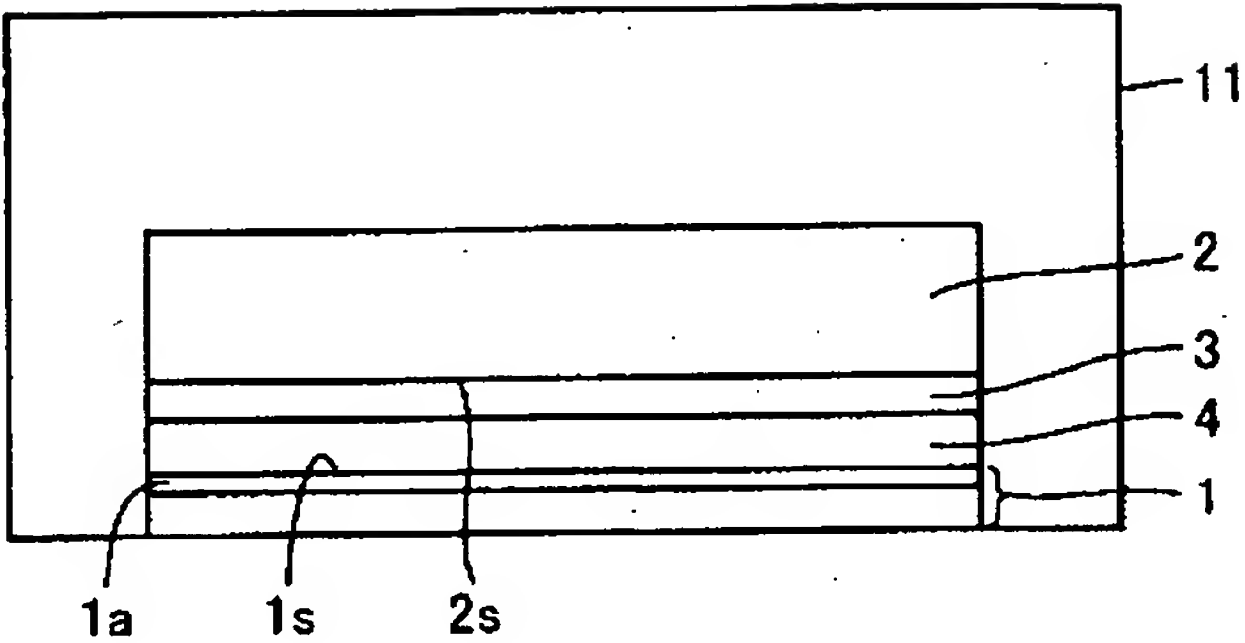
[図2A]



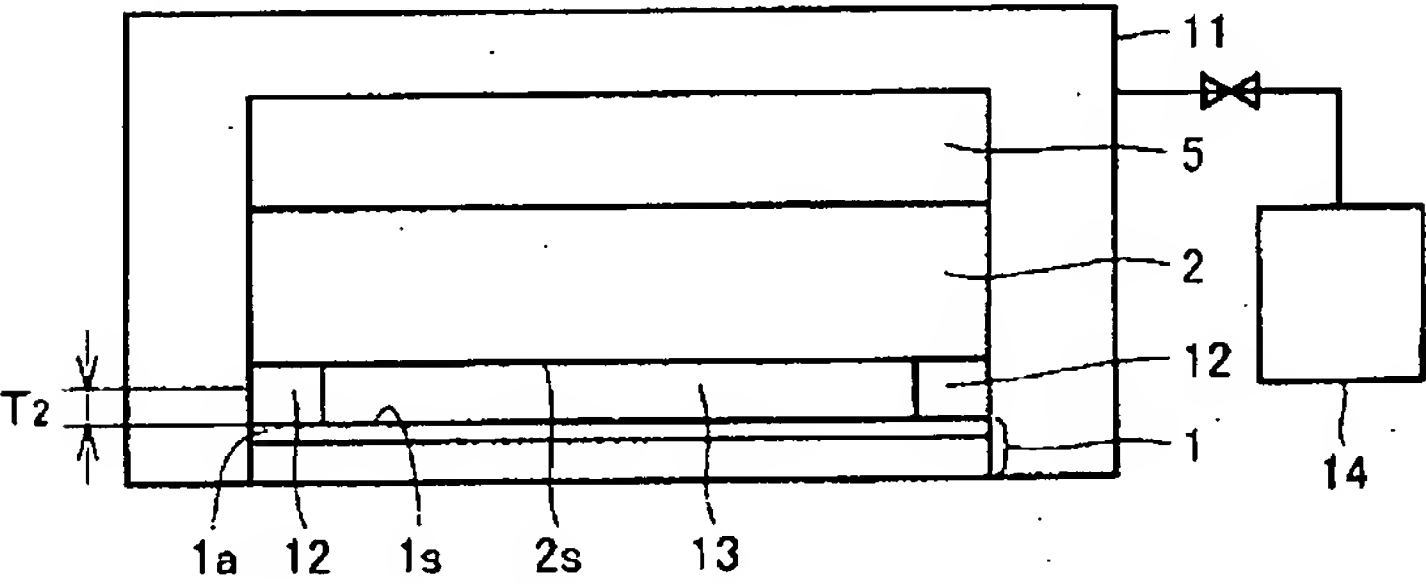
[図2B]



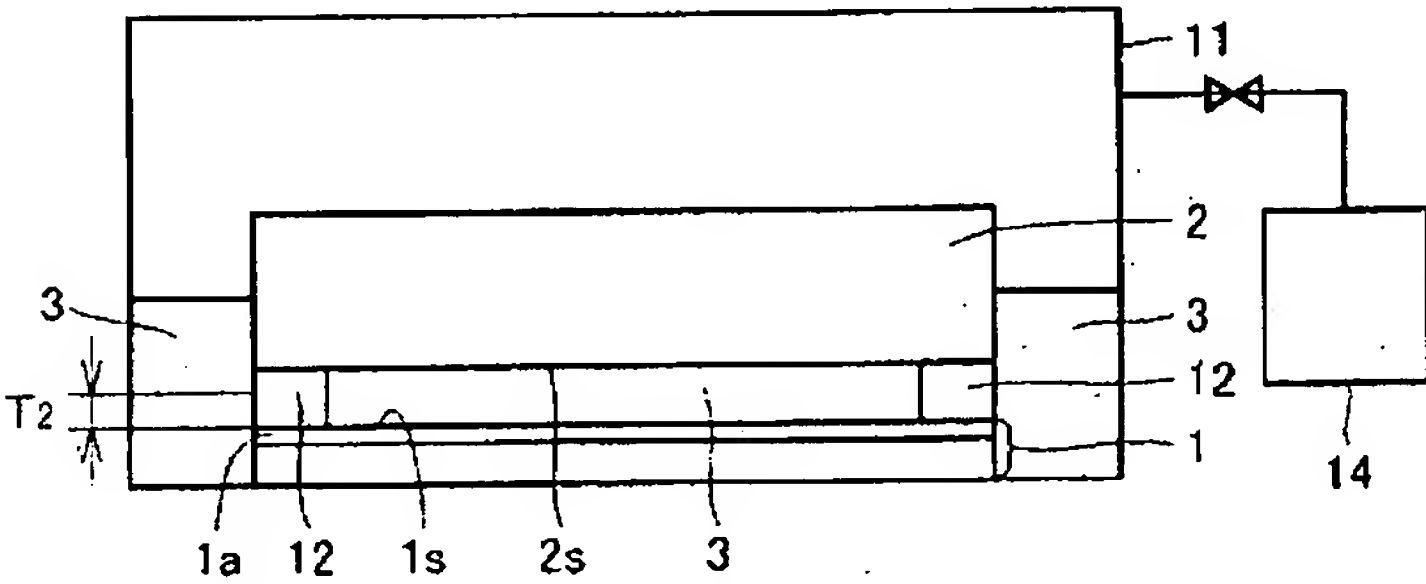
[図2C]



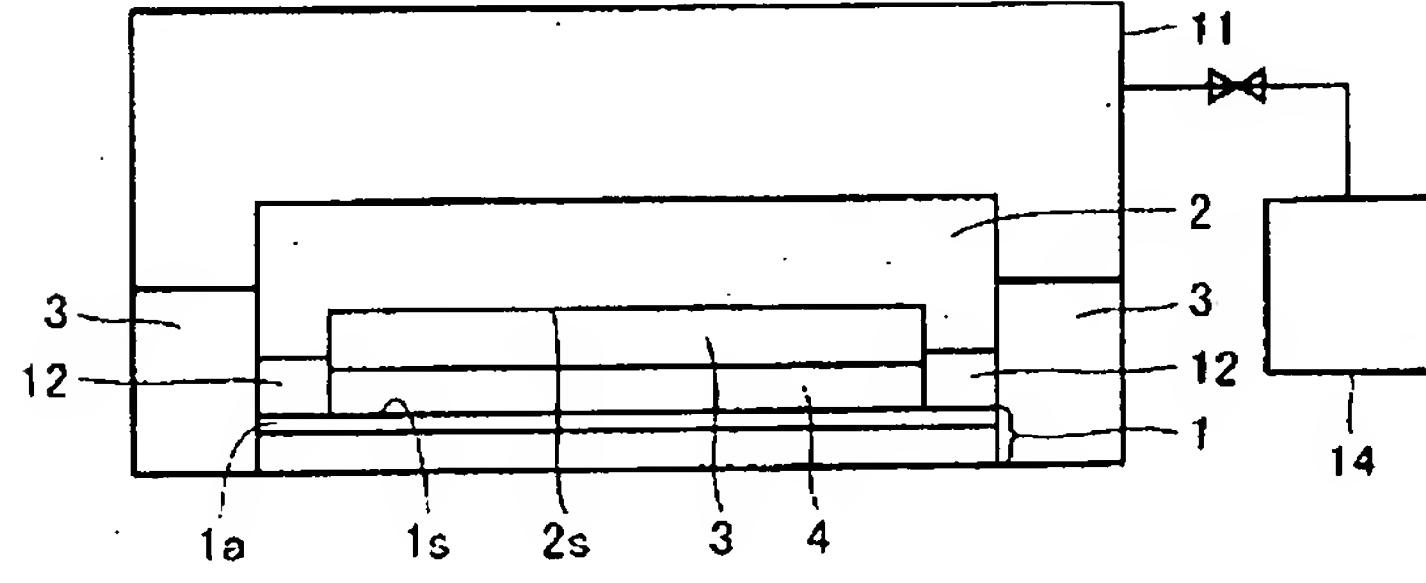
[図3A]



[図3B]



[図3C]



[図4]

